

# Aula

---

# 9

## **DINÂMICA DAS REAÇÕES MOLECULARES: TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

**Glauber Silva Godoi**

### **META**

Transmitir para o aluno os conceitos relativos à Teoria do Estado de Transição, bem como noções sobre Simulação Computacional.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Compreender Lei Empírica de Arrhenius; Teoria Cinética dos Gases; Termodinâmica;

### **PRÉ-REQUISITOS**

Nomenclatura de compostos orgânicos, teoria envolvida nas reações de compostos aromáticos e aminas.

### INTRODUÇÃO

Caro aluno, nesta aula você aprenderá sobre a Teoria do Estado de Transição, desenvolvida pelos químicos Henry Eyring (1901-1981) e Michael Polanyi (1891-1976) em 1935, e um pouco também sobre a Simulação Computacional. Antes do desenvolvimento da Teoria do Estado de Transição, Arrhenius já havia proposto uma Lei Empírica de Velocidade das Reações, e que devido à época, 1889, ignorava qualquer aspecto molecular, como por exemplo, o número de intermediários reativos envolvidos na reação. Já a Teoria do Estado de Transição utilizou conceitos mais complexos do que os usados na Teoria da Colisão, e por isso permitiu explicar os parâmetros de Arrhenius de maneira mais elegante, contribuindo para uma melhor interpretação do comportamento observado em diferentes reações químicas. O último tópico abordado neste capítulo diz respeito não exatamente a uma teoria, mas sim a um tratamento teórico computacional realizado com o objetivo de extrair os parâmetros cinéticos das reações, a Simulação Computacional.

## TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

Durante o período em que os trabalhos de Trautz e Lewis sobre a Teoria da Colisão foram publicados, outros físicos e químicos de renome já realizavam um árduo trabalho com o objetivo de desenvolver uma nova teoria, superior à Teoria da Colisão. No entanto, somente em 1935 esta nova teoria foi finalmente concluída quando Henry Eyring (1901-1981) e Michael Polanyi (1891-1976), cada um trabalhando em diferentes universidades, apresentaram a teoria chamada Teoria do Estado Estacionário. Esta teoria, também conhecida como Teoria do Complexo Ativado, tem como objetivo explicar a velocidade de reações químicas elementares. Para isso, a teoria assume uma espécie de equilíbrio químico especial (quase-equilíbrio) entre os reagentes e o complexo ativado. Este complexo fica no pico da curva apresentada na figura 1, e representa uma combinação das moléculas dos reagentes, como se fosse uma molécula ordinária. Um aspecto importante desta teoria que precisa ser enfatizado é que durante a formação do complexo ativado a distância das ligações entre os átomos das moléculas dos reagentes se tornam maiores, e também mais fracas, ao passo que as novas ligações, que formarão as moléculas do produto de reação, são apenas parcialmente estabelecidas.

A figura 1 ilustra bem alguns destes conceitos a partir do diagrama de **coordenada de reação** para a reação bimolecular de **substituição nucleofílica** envolvendo o bromometano e hidroxila formando metanol e íon brometo.

Uma questão importante é que o clímax da reação ocorre na região do pico da curva de perfil de reação (Fig. 1). Nesta posição as moléculas que compõe o complexo ativado assumem uma configuração crucial, onde qualquer distorção adicional provoca a formação dos produtos da reação. Esta configuração crucial é também denominada estado de transição da reação. É importante lembrar que uma vez atingido este estado de transição é possível que este arranjo de moléculas seja revertido para as moléculas dos reagentes, porém uma vez ultrapassada esta condição, a formação dos produtos é inevitável. Em alguns livros você pode ver o termo complexo ativado sendo usado como sinônimo para estado de transição.

O estado de transição é designado com o símbolo  $\ddagger$ , assim como suas propriedades, tal como mostrado na figura 1 para a variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{\ddagger}$ , que representa uma medida da energia livre de Gibbs do estado de transição em relação aos reagentes. Agora você já pode entender, em termos de Teoria de Estado de Transição, que esta modificação de configuração, a partir dos reagentes, é responsável pela existência da energia de ativação para a reação envolvida. Quando formos discutir os parâmetros termodinâmicos da reação em termos da Teoria do Estado Estacionário, estabeleceremos uma relação entre  $\Delta G_{\ddagger}$  e a energia de ativação  $E_a$  que

**Coordenada de reação**

A coordenada de reação pode ser considerada como uma medida do progresso de uma reação elementar avaliada em termos de modificações ocorridas entre os reagentes e produtos quanto aos seus respectivos valores de comprimento de ligação, ângulo de ligação, ou uma combinação de ambos. É um conceito geométrico e bastante distinto do grau de avanço de reação  $\xi$ .

**Substituição nucleofílica**

Substituição nucleofílica é aquela onde uma espécie rica em elétrons, o nucleófilo, substitui um determinado grupo ou átomo em uma posição específica de uma espécie eletrófila. Esta espécie eletrófila pode ser um carbono saturado, como é o caso do carbono presente no bromometano. Já o grupo que é substituído é denominado grupo lábil, neste caso o íon brometo, Br<sup>-</sup>.

estamos habituados a apresentar nas discussões anteriores.

Uma das grandes vantagens da Teoria do Estado de Transição é que o termo relacionado com o fator frequência é obtido diretamente a partir das considerações teóricas feitas, não sendo necessária uma comparação com os dados experimentais como mostrado na aula anterior. Agora que você já está familiarizado com algumas características da teoria, vamos falar sobre a importante equação de Eyring.

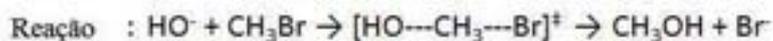
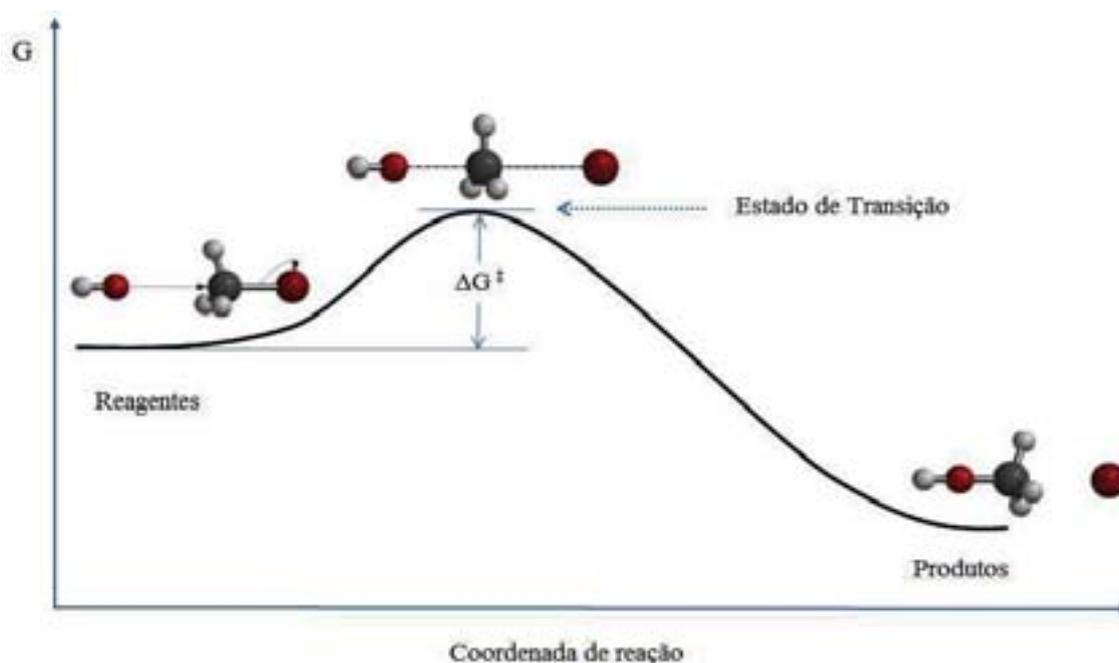


Figura 1: Diagrama de coordenada de reação.  
Fonte: <http://en.wikipedia.org>.

### EQUAÇÃO DE EYRING

Como mencionado no início do capítulo, a Teoria do Estado de Transição assume uma espécie de equilíbrio químico especial entre os reagentes e o complexo ativado, ou seja:



De onde podemos definir a constante de equilíbrio:

$$K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger} p^\circ}{p_A p_B} \quad (2)$$

Se expressarmos a pressão parcial do componente J em termos de concentração molar:

$$p_j = RT[J] \quad (3)$$

E utilizando esta relação na equação (2) para cada componente, podemos expressar a concentração do complexo ativado  $[C^\ddagger]$  como sendo:

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\circ} K^\ddagger [A][B] \quad (4)$$

O complexo ativado se decompõe no produto segundo um processo unimolecular, com constante de velocidade  $k_2^\ddagger$ :



Como para a reação global de segunda ordem a velocidade da reação pode ser escrita sob a forma:

$$v = k_2 [A][B] \quad (6)$$

Comparando (6) com o resultado da combinação de (4) e (5) nós obtemos a seguinte relação para  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{RT}{p^\circ} k_2^\ddagger K^\ddagger \quad (7)$$

Após algumas considerações da mecânica estatística é possível chegar à seguinte equação para constante de velocidade  $k_2$ :

$$k_2 = \kappa N_A \sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

Onde o termo  $\kappa N_A \sigma$  pode ser identificado como sendo a secção transversal reativa  $\sigma^*$ . Como havíamos dito, uma vantagem desta teoria é que não precisamos efetuar correções para o valor de  $k_2$  a partir de dados experimentais, como feito para o valor da secção transversal de colisão  $\sigma$  na Teoria de Colisão. Naquele caso introduzimos o fator estérico P com o objetivo de corrigir o real valor de  $k_2$ , onde tínhamos estabelecido a relação  $\sigma^* = P\sigma$ . Mas você pode estar se perguntando o que vem a ser o coeficiente  $\kappa$ , chamado de coeficiente de transmissão. Embora a resposta não seja muito simples, podemos entender este coeficiente como sendo uma medida da

probabilidade que uma determinada oscilação que esteja ocorrendo ao longo da coordenação de reação resulte na transformação do complexo ativado em produto. Estes conceitos envolvendo frequência de oscilação do complexo ativado, probabilidade, entre outros são derivados do tratamento mecânico-estatístico dado à Teoria do Estado de Transição, e não iremos aprofundar nestes aspectos. Apenas por uma questão de curiosidade, uma das maneiras de expressar a equação de Eyring encontra-se em um estágio intermediário entre a equação (7) e (8).

### ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Um dos grandes méritos da Teoria do Estado de Transição é a possibilidade de expressar parâmetros cinéticos em termos de funções termodinâmicas. Para estabelecer esta relação, vamos considerar a seguinte igualdade:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}^\ddagger \quad (9)$$

A partir desta relação pode-se demonstrar que  $k_2$  é definido como sendo:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\circ} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

Onde  $\kappa$  é o coeficiente de transmissão, T a temperatura absoluta, R a constante dos gases, k a constante de Boltzmann,  $p^\circ$  a pressão no estado padrão e  $\Delta G^\ddagger$  a variação da energia de Gibbs para a formação do complexo ativado.

Se usarmos a definição  $G=H-TS$ , podemos definir também para a reação valores de entalpia de ativação  $\Delta H^\ddagger$  e de entropia de ativação  $\Delta S^\ddagger$ :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (11)$$

Se usarmos a equação (11) em (10) e considerando  $\kappa=1$ , temos que:

$$k_2 = B e^{\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (12)$$

Onde  $B = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\circ}$ .

Utilizando a definição formal de energia de ativação:

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) \quad (13)$$

Nós obtemos a relação entre energia de ativação e entalpia de ativação:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad (14)$$

De modo que a equação (12) resulta em:

$$k_2 = e^2 B e^{\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (15)$$

É importante frisar que a relação presente na equação (14) vale para reações do tipo

$A + B \leftrightarrow P$  em fase gasosa. Caso a reação seja em solução a equação a ser considerada é a seguinte:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (16)$$

A análise da equação (15) nos permite identificar a constante pré-exponencial da equação de Arrhenius,  $A$ , como sendo:

$$A = e^2 B e^{\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (17)$$

Analisando o fenômeno de colisão podemos afirmar que a entropia de ativação é negativa visto que duas espécies formam apenas uma espécie após a colisão. No entanto, se houver uma redução de entropia abaixo do valor esperado, o valor de  $A$  será inferior ao previsto pela Teoria de Colisão. Neste caso, nós podemos atribuir a redução adicional no valor de entropia,  $\Delta S^\ddagger_{\text{ester}}$ , como sendo a origem do fator estérico  $P$  da Teoria da Colisão:

$$P = e^{\frac{-\Delta S^\ddagger_{\text{ester}}}{R}} \quad (18)$$

Agora que nós vimos basicamente todas as equações da Teoria do Estado de Transição de nosso interesse para o curso, vamos agora falar sobre um importante aspecto desta teoria que é o conceito de superfície de energia potencial.

## SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

Em 1915, Marcelin sugeriu que o progresso de uma reação química poderia ser descrito como um ponto sobre uma superfície de energia potencial onde uma das coordenadas seria a distância atômica. Somente em 1931, Eyring e Polanyi, computaram uma superfície de energia potencial para a reação  $D + H_2 \rightarrow DH + H$  a partir de um tratamento semi-empírico que usava dados espectrocópicos. Mas, agora você pode estar se perguntando para que isto serve de verdade? Vamos tentar responder esta pergunta analisando a seguinte reação:  $Br + H_2 \rightarrow H + HBr$ . No diagrama de superfície de energia potencial mostrado na figura 2 nós temos uma representação tridimensional onde no eixo z é representado o valor da energia potencial dos reagentes e produtos, e nos eixos x e y as distâncias inter-atômicas. Deste modo o diagrama mostra as mudanças nos valores de energia potencial à medida que a reação ocorre, ou seja, a colisão do átomo de bromo com a molécula de  $H_2$ , e o processo reverso:

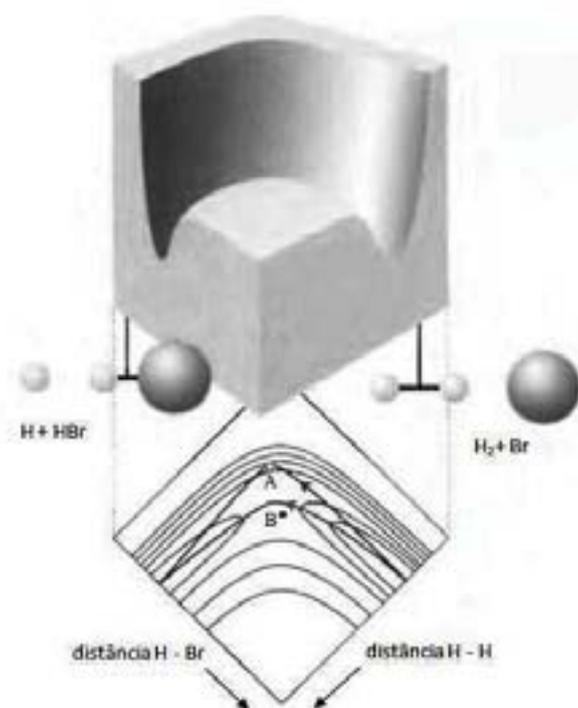


Figura 2: Representação esquemática para a superfície de potencial para a reação entre o bromo e o hidrogênio:  $Br + H_2 \rightarrow H + HBr$ .

Adaptado de: ATKINS, P. W.; JONES, L. L.; Chemistry Principles, 4ed., Freeman, 2008.

Figura 2: Representação esquemática para a superfície de potencial para a reação entre o bromo e o hidrogênio:  $Br + H_2 \rightarrow H + HBr$ .

Adaptado de: ATKINS, P. W.; JONES, L. L.; Chemistry Principles, 4ed., Freeman, 2008.

A posição de menor valor de energia em que se encontram reagentes e produtos é separada por uma barreira de energia que precisa ser vencida pela energia cinética das moléculas em colisão. Fazendo uma analogia simples, imagine que você estivesse andando em um skate, e precisasse estar em uma determinada velocidade (energia cinética) para poder atravessar uma determinada elevação, por exemplo, uma lombada na pista. Embora pareça um pouco estranha esta comparação, ela serve como uma analogia para a situação em que as moléculas se encontram. No caso da reação em questão, o caminho percorrido pelas espécies que participam da colisão depende da energia total destas espécies. Felizmente nós podemos ter uma idéia de como ocorre a reação analisando apenas as mudanças que ocorrem no potencial de energia. Por exemplo, considere que o comprimento da ligação H-H permaneça constante à medida que o átomo de bromo se aproxima da colisão (19a). Isto faria com que o sistema se dirigisse para o ponto A do diagrama de energia, que por sua vez é um ponto de elevada energia. Deste modo, seria muito mais provável que a reação seguisse um caminho de menor energia, representado pelo caminho que passa por cima do ponto B no diagrama. Este caminho passa por uma região semelhante a uma sela, por isso o nome comumente usado, ponto de sela. Portanto, analisando este caminho a ser percorrido em termos de energia potencial, nós podemos perceber que a distância de ligação H-H é aumentada, enquanto que a distância H-Br tem o seu valor diminuído a medida que a reação vai ocorrendo. Como discutido na aula sobre Teoria da Colisão, a velocidade da reação depende da capacidade que as espécies reagentes têm em atingir o topo desta barreira, onde o complexo ativado é formado, e posteriormente atravessá-la, formando os produtos da reação.

Caro aluno, agora que você já está familiarizado com a Teoria do Estado de Transição vamos falar um pouco sobre outra importante ferramenta usada para avaliar os parâmetros cinéticos de uma reação química, a Simulação Computacional.

## SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A evolução da capacidade de processamento dos computadores ao longo das últimas décadas, evidenciada pela **Lei de Moore**, tem permitido que a Simulação Computacional se torne uma importante ferramenta para o estudo de parâmetros cinéticos de reações químicas, entre outras aplicações. No presente momento, vamos apenas comentar sobre duas técnicas de simulação normalmente usadas: a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo.

### Lei de Moore

E. Moore, quando presidente da Intel Corp. em 1965, previu que o número de transistores dos chips teria um aumento de 100%, pelo mesmo custo, a cada período de 18 meses.

### DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica Molecular consiste em empregar a equação que rege o movimento para o sistema estudado, e partir disso, determinar a solução para este complexo cálculo. O algoritmo, neste caso, consiste da solução numérica destas equações de movimento fornecendo uma trajetória (coordenadas e momentos conjugados em função do tempo) do sistema de interesse. Dependendo do conjunto de variáveis teóricas adotadas, é possível definir os parâmetros cinéticos de interesse, ou qualquer outra propriedade termodinâmica.

### MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo não é na verdade um método específico, e sim uma classe de algoritmos computacionais que dependem de amostragens aleatórias seqüenciais para computação dos dados. Para que você não fique muito confuso sobre o que foi dito pense do seguinte modo. Na maioria dos métodos computacionais, tal como a Dinâmica Computacional, os conhecimentos teóricos são empregados com o objetivo de descrever uma equação, que posteriormente é testada via simulação computacional. Entenda este teste como sendo obter um resultado teórico (computacional) que deve ser comparado com dados experimentais. Já nos métodos de Monte Carlo, ocorre mais ou menos o inverso, ou seja, um grande volume de dados é computado de modo a obter, de uma maneira probabilística, o que seria o resultado mais provável em termos estatísticos. É como se fosse feito o caminho inverso, onde o estado final do sistema após a simulação permitisse inferir quais seriam os fatores responsáveis por aquele comportamento.

### CONCLUSÃO

A Teoria do Estado de Transição foi um importante avanço no tratamento teórico dado às reações químicas. Embora existam limitações quanto ao seu uso, principalmente em reações mais complexas, sua utilidade em determinar funções termodinâmicas de processos ativados é indiscutível. No final da aula vimos também um pouco sobre a Simulação Computacional, que tem sido muito importante no entendimento de diversos processos químicos. Você aprendeu também que cada tipo de simulação possui uma abordagem específica, de modo que não existe um tipo superior à outro, mas sim uma certa sinergia em muitos casos.

## RESUMO

Na primeira parte você aprendeu outra importante teoria para o entendimento das reações químicas, a Teoria do Estado de Transição. Esta teoria empregou alguns conceitos da mecânica-estatística, permitindo uma abordagem mais sofisticada e elegante do fenômeno reação química. Apesar destes aspectos, a teoria do estado estacionário apresenta algumas limitações para a determinação de alguns parâmetros cinéticos, sendo bastante útil na obtenção de dados termodinâmicos. Para finalizar, você viu que a Dinâmica Molecular e a os Métodos de Monte Carlo são técnicas de simulação computacional com abordagens um pouco distintas, mas consistem de ferramentas computacionais muito poderosas com o objetivo de conhecer um pouco mais sobre vários processos químicos.



## PRÓXIMA AULA

Na próxima iremos fazer vários exercícios sobre as teorias estudadas até agora. Até lá!



## REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; Físico-Química, vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.  
CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.  
MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.